

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Anamarija Vincetić

UKLANJANJE SINTETSKOG BOJILA METILENSKO PLAVILO S
MODIFICIRANIM PIVSKIM TROPOM

DIPLOMSKI RAD

Osijek, prosinac 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek

Zavod za primijenjenu kemiju i ekologiju

Katedra za kemiju i ekologiju

Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij Prehrambeno inženjerstvo

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Nastavni predmet: Tehnologija vode i obrada otpadnih voda

Tema rada je prihvaćena na XI. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2017./2018. održanoj 28. rujna 2018.

Mentor: izv. prof. dr. sc. *Mirna Habuda-Stanić*

Komentor: dr. sc. *Marija Stjepanović, znan. sur.*

Uklanjanje sintetskog bojila metilensko plavilo s modificiranim pivskim tropom

Anamarija Vincetić, 444-DI

Sažetak:

Cilj ovog rada bio je ispitati mogućnost primjene modificiranog pivskog tropa kao jeftinog biosorbensa za uklanjanje metilenskog plavila iz vodenih otopina adsorpcijom. Šaržni adsorpcijski eksperimenti provedeni su s ciljem ispitivanja utjecaja koncentracije bojila (10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200 mg/L), temperature (25 °C, 35 °C, 45 °C), pH vrijednosti (4-10), masene koncentracije biosorbensa: (1 do 10 g/L), te vremenu adsorpcije: (3 do 240 min) na proces adsorpcije. Povećanjem masene koncentracije adsorbensa, postotak uklanjanja metilenskog plavila se povećao do 100%. Pri pH 7, postotak uklanjanja adsorbata se povećao, te su rezultati ukazivali na to da je pH značajno utjecao na adsorpciju metilenskog plavila. Osim toga, uočeno je kako se bojilo brže uklanja tijekom prvih 30 minuta, nakon čega se adsorpcija usporava i uspostavlja ravnotežno stanje. Pri manjim početnim koncentracijama bojila, adsorpcija je bila učinkovitija.

Ključne riječi: metilensko plavilo, modificirani pivski trop, adsorpcija

Rad sadrži: 42 stranice
16 slika
3 tablice
0 priloga
45 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:

- | | |
|--|---------------|
| 1. izv. prof. dr. sc. <i>Natalija Velić</i> | predsjednik |
| 2. izv. prof. dr. sc. <i>Mirna Habuda-Stanić</i> | član-mentor |
| 3. dr. sc. <i>Marija Stjepanović, znan. sur.</i> | član |
| 4. izv. prof. dr. sc. <i>Lidija Jakobek Barron</i> | zamjena člana |

Datum obrane: 6. prosinca 2018.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Applied Chemistry and Ecology
Subdepartment of Chemistry and Ecology
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Graduate program Food engineering

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Technology of water and wastewater treatment

Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. XI. held on September 28, 2018.

Mentor: *Mirna Habuda-Stanić*, PhD, associate prof.

Co-mentor: *Marija Stjepanović*, PhD

Removal of Methylene Blue Synthetic Dye by Modified Brewer's Spent Grain

Anamarija Vincetić, 444-DI

Summary:

The aim of this paper was to examine the possibility of utilizing modified brewer's spent grain as cheap bioadsorbent for removing Methylene blue from aqueous solutions by adsorption. Batch experiments were carried out to investigate the effect of dye concentration (10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200 mg / L) at temperature (25 °C, 35 °C, 45 °C), pH value (4-10), adsorbent mass (1-10 g/L), contact time (3-240 minutes). By increasing the adsorbent mass concentration, Methylene blue removal percentage was increased to 100%. At pH 7, the percentage of adsorbate removal was increased, and the results indicated that the pH had a significant effect on the adsorption of Methylene blue. In addition, it was observed that the dye was removed faster during the first 30 minutes, after which the adsorption slows down and balances. With lower dye concentration the adsorption was more efficient.

Key words: Methylene blue, modified brewer's spent grain, adsorption

Thesis contains: 42 pages
16 figures
3 tables
0 supplements
45 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | |
|--|---------------|
| 1. <i>Natalija Velić</i> , PhD, associate prof. | chair person |
| 2. <i>Mirna Habuda-Stanić</i> , PhD, associate prof. | supervisor |
| 3. <i>Marija Stjepanović</i> , PhD | co-supervisor |
| 4. <i>Lidija Jakobek Barron</i> , PhD, associate prof. | stand-in |

Defense date: December 6, 2018

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology
Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

Od srca se zahvaljujem svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Mirni Habuda-Stanić na profesionalnosti, ljubaznosti, te pomoći prilikom izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem se dr. sc. Mariji Stjepanović na bezgraničnom strpljenju, podršci, na savjetima, na svakom: „Možete Vi to.“ Hvala što ste mi pokazali kako se svaki trud isplati.

Zahvalnost dugujem i prijateljima koji su na bilo koji način bili dio ove priče. Hvala vam za svaki način podrške i potpore, za svaku konstruktivnu kritiku, za svaku pomoć, za sve kasne noći i za sva rana jutra.

Hvala Josip, hvala što nikad nisi prestao vjerovati u mene.

Najveću zahvalnost dugujem svojoj obitelji, hvala za svu ljubav i podršku, vi ste zaslužni za sve što danas jesam. Hvala što ste mi bili najveća snaga za svaki naredni korak. Uspjeli smo!

Ovaj rad je posvećen vama.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. BOJILA	4
2.1.1. Općenito o bojilima	4
2.1.2. Podjela bojila	5
2.1.3. Metilensko plavilo	7
2.1.4. Utjecaj sintetskih bojila na zdravlje ljudi i okoliš.....	7
2.2. UKLANJANJE BOJILA IZ OBOJENIH OTPADNIH VODA	8
2.2.1. Adsorpcija.....	9
2.2.2. Čimbenici koji utječu na adsorpciju bojila	10
2.3. ADSORPCIJSKE IZOTERME	10
2.3.1. Freundlichova adsorpcijska izoterma	11
2.3.2. Langmuirova adsorpcijska izoterma	12
2.4. ADSORPCIJSKA KINETIKA.....	13
2.4.1. Kinetički model pseudo-prvog reda.....	13
2.4.2. Kinetički model pseudo-drugog reda	14
2.5. PIVSKI TROP	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO	16
3.1. ZADATAK	17
3.2. MATERIJAL I METODE	17
3.2.1. Adsorbat i adsorbensi	17
3.2.2. Instrumenti.....	17
3.2.3. Priprava modificiranog pivskog tropa.....	18
3.2.4. Priprava modelnih otopina metilenskog plavila.....	18
3.2.5. Šaržni adsorpcijski eksperimenti	19
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	21
4.1. UTJECAJ MASE BIOSORBENSA NA POSTOTAK UKLANJANJA METILENSKOG PLAVILA IZ MODELNIH OTOPINA ADSORPCIJOM NA MODIFICIRANI PIVSKI TROP.....	22
4.2. UTJECAJ pH OTOPINE BOJILA NA POSTOTAK UKLANJANJA METILENSKOG PLAVILA IZ MODELNIH OTOPINA ADSORPCIJOM NA MODIFICIRANI PIVSKI TROP.....	24
4.3. UTJECAJ VREMENA ADSORPCIJE NA POSTOTAK UKLANJANJA METILENSKOG PLAVILA IZ MODELNIH OTOPINA ADSORPCIJOM NA MODIFICIRANI PIVSKI TROP.....	26
4.4. UTJECAJ KONCENTRACIJE BOJILA NA POSTOTAK UKLANJANJA METILENSKOG PLAVILA IZ MODELNIH OTOPINA ADSORPCIJOM NA MODIFICIRANI PIVSKI TROP	28

4.5. ODREĐIVANJE MEHANIZAMA ADSORPCIJE METILENSKOG PLAVILA NA MODIFICIRANI PIVSKI TROP ADSORPCIJSKIM IZOTERMAMA.....	31
4.6. ODREĐIVANJE MEHANIZAMA ADSORPCIJE METILENSKOG PLAVILA NA MODIFICIRANI PIVSKI TROP KINETIČKIM MODELIMA.....	33
5. ZAKLJUČCI	36
6. LITERATURA	38

Popis oznaka, kratica i simbola

HAH Hrvatska agencija za hranu

1. UVOD

Industrijske otpadne vode mogu sadržavati različita bojila što predstavlja veliki ekološki problem, te zbog toga dolazi do potrebe unaprijeđena kvalitete postojećih i uvođenja novih postupaka obrade otpadnih voda, kao iznimno važnog čimbenika u interakciji čovjeka i okoliša (Gudelj i sur., 2011).

Sintetska bojila čine važnu skupinu onečišćujućih tvari u vodama, jer su složene strukture što ih čini stabilnima i teško razgradivima (Gupta i Suhas, 2009.). Ona se moraju ukloniti iz otpadnih voda, jer osim što su toksična, njihova prisutnost uzrokuje vidljivo obojenje vode, što dalje utječe na prijenos svjetla u vodenim sustavima, kao i narušavanja metaboličkih procesa u stanicama mikroorganizama, biljnih i životinjskih organizama prisutnih u ekosustavu (Gupta i Suhas, 2009.). Područja primjene u kojima čovjek dolazi u neposredni dodir s bojama ponajprije su njihova uporaba u prehrambenoj industriji, izradi ambalažnog materijala za prehrambene proizvode i proizvodnji lijekova, a važan je i kontakt preko kože (Gudelj i sur., 2011.).

Tradicionalne tehnologije obrade otpadnih voda pokazale su se neučinkovitima u uklanjanju bojila zbog velike kemijske stabilnosti samih bojila. Razvijen je širok raspon metoda za uklanjanje sintetičkih bojila kako bi se smanjio njihov utjecaj na okoliš. Neke od metoda su adsorpcija, mikrobiološka ili enzimaska razgradnja, dekolorizacija fotokatalizom i/ili oksidacijskim procesima.

Adsorpcija je česta metoda za obradu otpadnih voda zbog visoke učinkovitosti, jednostavnosti provođenja i sposobnosti uklanjanja velikog broja različitih onečišćujućih tvari (Gupta i sur., 2009.). Kao adsorbens najčešće se koristi aktivni ugljen, čija upotreba uključuje visoku cijenu. Umjesto skupih konvencionalnih adsorbensa, u novije se vrijeme istražuje mogućnost upotrebe lignoceluloznih otpadnih materijala kao jeftinih biosorbensa, poput modificiranog pivskog tropa koji je ispitan u ovom radu.

Uklanjanje bojila iz otpadnih voda provodi se u cilju postizanja: ponovne uporabe pročišćene otpadne vode, što je prednost i s ekološkog i sa stajališta ekonomske isplativosti; smanjenja onečišćenja površinskih voda; smanjenja mogućnosti bioakumulacije boja te drugih kemikalija, kojima je popraćena njihova proizvodnja i primjena u okolišu (Gudelj i sur., 2011.).

2. TEORIJSKI DIO

2.1. BOJILA

2.1.1. Općenito o bojilima

Slikovni zapisi u špiljama, od prije 30 000 godina govore o prvoj primjeni bojila u povijesti (Slika 1). Dokazi o poznavanju i upotrebi prirodnih pigmenata i bojila pronađeni su i u drevnim civilizacijama u Indiji, Mezopotamiji, Grčkoj, Kini i Egiptu. Tada su se za pripremu bojila koristili razni plodovi, listovi, cvjetovi i korijenje biljaka te kasnije i minerali. Kroz povijest, bojila su pronašla razne primjene: u građevini, umjetnosti, proizvodnji tekstila. Umjetnost bojenja tekstila bila je poznata u Kini i Indiji 2 000 – 3 000 godina prije Krista. (Singh i Bharati, 2014.).



Slika 1 Crteži u špilji Altamira u Španjolskoj (Jazynka, 2017.)

Godine 1865., slučajnim otkrićem od strane kemičara Williama Henryja Perkina, nastaje prvo sintetičko bojilo, plavo – ljubičaste boje, nazvano mauvein. Ovo otkriće potaknulo je daljnja istraživanja, te započinje i industrijski razvoj sintetičkih bojila (Zollinger, 1999.).

U današnje vrijeme, upotreba različitih bojila široko je rasprostranjena u farmaceutskim, prehrambenim i tekstilnim industrijama, također se koriste pri proizvodnji kože, papira i celuloze, te elektromaterijala (Seyis i Subasioglu, 2008.). Bojila se definiraju kao tvari koje apsorbiraju svjetlost u vidljivom dijelu spektra. Privlačnim silama, bojila se vežu s materijalom i tvore kemijsku vezu, ili unutar materijala tvore netopljive spojeve. Tvar pokazuje obojenost, ako apsorbira dio svjetlosti koji na nju pada, dok njezina boja ovisi o preostalom dijelu svjetlosti koji se reflektira ili propušta. Njihova boja posljedica je apsorpcije

svjetlosti iz vidljivog dijela spektra, odnosno svjetlosnih valova valnih duljina od 400 do 700 nm (Gudelj, 2011.).

Zajedničko svojstvo svih tvari koje pokazuju obojenost, je nezasićenost veza u strukturi njihove molekule (Gudelj i sur., 2011.). Kemijska struktura bojila uključuje prisutnost triju funkcionalnih grupa:

- kromofora, odgovoran je za boju,
- auksokroma, odgovoran je za intenzitet boje, te doprinosi većoj topljivosti u vodi,
- kromogena, povezuje gore navedene funkcionalne grupe (Christie, 2001).

Najvažniji auksokromi su hidroksilna skupina (-OH), sulfonatna (-SO₃H), karboksilna (-COOH) i amino (-NH₂) (Lončar, 2012).

2.1.2. Podjela bojila

Prema podrijetlu sva bojila se mogu podijeliti na prirodna i sintetska (Gudelj i sur., 2011.).

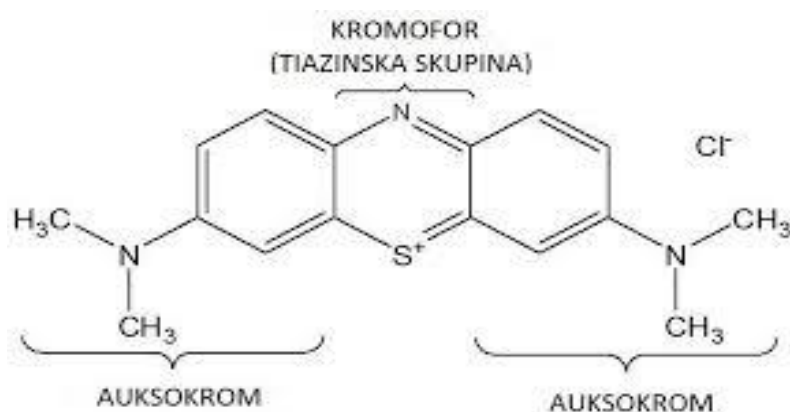
Zbog svoje raznolikosti, bojila klasificiramo na više načina, što prikazuje Tablica 1.

Tablica 1 Kemijsko - tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu: Podjela bojila

BOJILA		
Prirodna		
Bilnog podrijetla		Životinjskog porijekla
<ul style="list-style-type: none"> • Indigo • Alizarin • Boja modrog drveta 		<ul style="list-style-type: none"> • Purpur • Košenila • Lac-dye
Sintetska		
Podjela prema supstratu koji se boja	Podjela prema svojstvima	Podjela prema kemijskoj konstituciji
1. Bojila za tekstil a) za biljna vlakna b) za životinjska vlakna c) za sintetska vlakna d) za miješana vlakna ili tkanine 2. Bojila za kožu 3. Bojila za papir 4. Bojila za plastične mase 5. Bojila za živežne namirnice 6. Bojila za premazna sredstva 7. Bojila za druge specijalne svrhe a) za mikroskopiju b) za fotografiju c) za kozmetiku d) za pirotehniku e) za farmaceutske svrhe f) za kemijske analize	1. Bojila topljiva u vodi a) bazna bojila b) kisela bojila c) kiselo-močilska bojila d) metal-kompleksna bojila e) supstantivna (direktna) bojila f) reaktivna bojila g) leuko-estri reduktivnih bojila (indigosoli) 2. Bojila topljiva u alkoholu 3. Bojila netopljiva u vodi a) bojila koja se redukcijom mogu prevesti u leuko-spojeve topljive u vodi (reduktivna i sumporna bojila) b) disperzijska bojila c) bojila topljiva u mastima i uljima d) pigmentna bojila e) bojeni lakovi 4. Bojila koja se grade na tekstilnom materijalu a) naftol-AS-bojila b) acetatna bojila za razvijanje c) oksidacijska bojila d) bojila koja nastaju u diazotipiji e) bojila za višeslojnu fotografiju u bojama	1. Nitrozo bojila 2. Nitro bojila 3. Azo-bojila (mono-azo, di-azo, poli-azo bojila) 4. Stilbenska bojila 5. Difenil-metanska bojila 6. Di- i triaril metanska bojila 7. Ksantenska bojila 8. Akridinska bojila 9. Kinolinska bojila 10. Metinska i polimetinska bojila 11. Tiazolna bojila 12. Azinska bojila 13. Oksazinska bojila 14. Tiazinska bojila 15. Sumporna bojila 16. Antrakinonska bojila 17. Indigoidna bojila 18. Amino-ketonska i hidroksi-ketonska bojila 19. Leuko-estri reduktivnih bojila 20. Oksidacijska bojila 21. Reaktivna bojila 22. Ftalocijaninska bojila 23. Metalkompleksna bojila

2.1.3. Metilensko plavilo

Metilensko plavilo je bazična anilinska boja, kemijske formule $C_{18}H_{18}N_3SCl$ (Slika 2). Pripada u skupinu fenotiazina. Najčešće dolazi u obliku kristalnog praha, zeleno-plave boje, koji vodenim ili alkoholnim otopinama, daje tamno plavo obojenje. Sinteza metilenskog modrila se provodi iz dimetilalanina (Encyclopaedia Britannica, 2015.).



Slika 2 Kemijska struktura metilenskog modrila (Carmo i Ribeiro, 2012)

Metilensko plavilo najvažniji je predstavnik bazičnih tijazinskih bojila. Koristi se za bojenje papira, te bojenje novčanica (Ramesh i sur., 2014.), rjeđe za pamuk, lan, konoplju i kožu, a u mikroskopiji se koristi za bojenje bakterija, te u medicini kao antiseptik.

Ne pripada skupini opasnih kemikalija, ali može uzrokovati neke štetne učinke za ljudsko zdravlje.

2.1.4. Utjecaj sintetskih bojila na zdravlje ljudi i okoliš

Sintetska bojila su zbog svoje složene strukture ksenobiotici, otporna su na razgradnju i vrlo stabilna, što dovodi do njihova nakupljanja i zadržavanja u okolišu (Anjaneyulu i sur., 2005.; Yu i Wen, 2005.).

U zadnjih nekoliko godina, poraslo je zanimanje za otpadne vode koje u sebi sadrže bojila i njihove razgradne produkte, jer su mnogi od njih kancerogeni, mutageni te mogu izazvati alergijske reakcije kod čovjeka (Adedayo i sur., 2004.; Cristóvão i sur., 2008.).

Tekstilna industrija je najveći onečišćivač vodenih ekosustava bojilima. Od ukupne količine bojila upotrijebljenih u procesu bojenja, 10-15% završi u otpadnoj vodi (Yesilada i sur., 2003.). Bojila mogu prouzročiti velike štete okolišu, poput nastajanja toksičnih aromatskih amina, prilikom anaerobne razgradnje pomoću mikroorganizama. Pri tome dolazi do obezbojenja bojila, ali mogu nastati spojevi koji su još toksičniji od polaznog spoja (Eichlerová i sur., 2006.). Svojom prisutnošću, bojila izazivaju promjene na samom početku hranidbenog lanca, jer utječu na prijenos svjetla i fotosintezu (Slokar i Le Marechal, 1998.).

Ovisno o koncentraciji i vremenu izlaganja, bojila mogu imati akutni ili kronični utjecaj na izloženi organizam. Kod čovjeka mogu uzrokovati alergijski dermatitis, iritaciju kože, disfunkciju bubrega, jetre, mozga, reproduktivnih organa i centralnog živčanog sustava (Mohammed, 2014.). Zbog svih navedenih problema, sintetska bojila se moraju ukloniti iz vodenih otopina prije ispuštanja u prirodu.

2.2. UKLANJANJE BOJILA IZ OBOJENIH OTPADNIH VODA

Obojene otpadne vode, ako se ispuštaju u vodotoke, bez prethodne odgovarajuće obrade, mogu nanijeti štetu okolišu u koji su ispuštene.

Nekoliko je metoda kojima je moguće obraditi otpadnu vodu, koja u sebi sadrži bojila, a metode se mogu podijeliti na fizikalne, kemijske i biološke. Svaka od navedenih metoda ima prednosti i nedostatke, stoga se često kombiniraju u cilju boljeg pročišćavanja (Ghoreishi i Haghighi, 2003.).

U fizikalne metode ubrajamo postupke filtracije, reverzne osmoze, elektrolize i adsorpcije. (Mohammed, 2014.). Od svih navedenih fizikalnih metoda, adsorpcija se pokazala najučinkovitijom. Aktivni ugljen se pokazao kao najbolji adsorbens za pročišćavanje onečišćenih podzemnih voda, ali nedostatak mu je visoka cijena zbog troškova proizvodnje i regeneracije (Rafatullah i sur., 2010.).

Kod kemijskih metoda, proces podrazumijeva dodavanje sredstava koji induciraju flokulaciju poput iona aluminija (Al_3^+), kalcija (Ca_2^+), ili željeza (Fe_3^+) u otpadnu vodu. Proces je ekonomski prihvatljiviji i učinkovit, no nedostatak je stvaranje velikih količina mulja, koji je problematičan za zbrinjavanje (Gupta i Suhas, 2009.).

Biološke metode pročišćavanja otpadnih voda se sve češće koriste, uslijed sposobnosti nekih mikroorganizama da razgrade različita bojila. Biološka obrada obojenih otpadnih voda može se provoditi aerobno, anaerobno ili kombinirano, ovisno o vrsti i specifičnostima mikroorganizama, koji se koriste za obradu (Bhattacharyya i Sharma, 2004.).

2.2.1. Adsorpcija

Adsorpcija je sposobnost neke čvrste tvari (adsorbensa) da na svojoj graničnoj površini veže otopljene tvari iz otopina - adsorbante ili (adsorbira) molekule plina. Odvija se u graničnom području faza, odnosno na granici faza krutina/plina ili krutina/tekućina.

Posljedica je djelovanja privlačnih sila između površine adsorbensa i molekula u otopini, odnosno plinu. Prema prirodi privlačnih sila koje zadržavaju adsorbirane čestice na površini krute tvari, razlikujemo fizikalne i kemijske adsorpcijske procese. Ako su čestice vezane Van der Waalsovima silama, adsorpcijska veza će biti slaba i podrazumijeva fizikalnu adsorpciju. Dok kemijska adsorpcija (kemisorpcija) uključuje povezivanje tvari i adsorbensa kemijskim vezama. Ovakvo vezivanje je puno jače nego kod fizikalne adsorpcije, jer su molekule adsorbata vezane na točno određenim mjestima na adsorbensu. Uspješnost adsorpcijskog procesa ovisi o aktivnoj površini adsorbensa.

Adsorbensi su tvari koje imaju veliku površinu po jedinici mase, kao posljedica velike poroznosti ili usitnjavanja. Najčešće korišteni adsorbensi u obradi otpadnih voda su glina, silika gel, aktivni ugljen i različiti prirodni materijali (Gupta i Suhas, 2009.).



Slika 3 Aktivni ugljen (Radnić, 2013)

2.2.2. Čimbenici koji utječu na adsorpciju bojila

Uklanjanje bojila iz otpadnih voda adsorpcijom odvija se putem dva mehanizma: (i) adsorpcije i (ii) ionske izmjene (Slokar i Le Marechal, 1998.), a njihov rezultat i učinak uklanjanja ovisi o nizu čimbenika.

Najznačajniji čimbenici koji utječu na adsorpciju su:

- veličina čestica adsorbensa,
- površina i struktura pora adsorbensa,
- karakteristike adsorbata,
- temperatura,
- pH
- kemijski sastav adsorbensa (Faust i sur., 1999.).

2.3. ADSORPCIJSKE IZOTERME

Pri konstantnoj temperaturi između količine adsorbiranog plina na adsorbensu i ravnotežnog tlaka plina u sustavu ili koncentracije plina, postoje određeni odnosi koji su često opisani grafičkim prikazom adsorpcijskih izoterma iz kojih se može vidjeti:

- V_{\max} - maksimalni adsorbirani volumen,
- α - volumen adsorbirane tvari po masi adsorbensa,
- n_a - broj molova adsorbirane tvari,

- y/m - gdje je y masa ili volumen adsorbirane tvari, a m masa adsorbensa itd. (Đorđević i Dražić, 1987.).

Pri mjerenju ravnoteže uvijek je jedna varijabla konstanta. Ukoliko je temperatura konstantna, onda se radi se o izotermi. Ako se radi o otopinama, tada se tlak mijenja koncentracijom (c).

2.3.1. Freundlichova adsorpcijska izoterma

Freundlich-ova izoterma opisuje adsorpciju u sustavima s visokom heterogenom površinom. Pretpostavka je da se adsorpcija ne odvija samo stvaranjem monomolekularnog sloja nego je moguć nastanak i višemolekularnog sloja adsorbiranih čestica, gdje je prisutna interakcija među adsorbiranim molekulama, prilikom čega energija adsorpcije ovisi o stupnju pokrivenosti površine adsorbensa (Ergović Ravančić, 2014.).

Freundlichov model, također prikazuje ovisnost količine adsorbirane tvari o koncentraciji otopine pri konstantnoj temperaturi i ima sljedeći oblik:

Eksponencijalni oblik:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

Linearni oblik:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

gdje je:

q_e - ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

C_e - ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari (mg/L)

K_f - Freundlichove konstanta (mg/g)(mg/L)^{1/n}

n - parametar koji se odnosi na jačinu adsorpcije

Freundlichova jednadžba se obično upotrebljava za razrijeđene otopine i uske koncentracijske intervale.

2.3.2. Langmuirova adsorpcijska izoterma

Langmuir-ova izoterma je najčešće korištena izoterma s ciljem opisivanja mehanizama različitih adsorpcijskih procesa, a temelji se na pretpostavci da se adsorpcija odvija na energetski ujednačenoj površini adsorbensa pri čemu svaki adsorpcijski centar može vezati samo jednu molekulu adsorbanta čija mogućnost vezanja ovisi od stupnja pokrivenosti površine. Proces adsorpcije završava postizanjem ravnoteže, odnosno kada se dostigne konačan kapacitet za određeni adsorbens koji odgovara monomolekularnom sloju adsorbirane tvari na površini adsorbensa, a koje ne ostvaruju međusobno nikakvu interakciju (Ergović Ravančić, 2014.).

Primjena Langmuirove jednadžbe podrazumijeva sljedeće uvjete:

- ograničena površina adsorpcije,
- adsorbant se adsorbira u monomolekularnom sloju,
- adsorpcija je reverzibilna,
- otopina je u ravnotežnom stanju.

Langmuirova jednadžba ima sljedeći oblik:

Eksponencijalni oblik:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_L}{1 + K_L \cdot C_e}$$

Linearni oblik:

$$q_e = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{q_m \cdot K_L} \right) \cdot \frac{1}{C_e}$$

gdje je:

q_e - ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

q_m - maksimalni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

K_L - Langmuirova konstanta (L/mg)

C_e - ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari (mg/L)

2.4. ADSORPCIJSKA KINETIKA

Adsorpcijska kinetika opisuje vremenski ovisan razvoj adsorpcije, dok se ne postigne ravnoteža. Opisuje se pomoću različitih linearnih i nelinearnih oblika modela (Kammerer i sur., 2011.)

2.4.1. Kinetički model pseudo-prvog reda

Prvi model koji opisuje neki adsorpcijski proces je model pseudo-prvog reda, kojeg je razvio Lagergren 1898. godine. Cilj ovog modela je opisivanje mehanizma adsorpcije, na način da se opisuje brzina adsorpcije koja je proporcionalna broju slobodnih mjesta za vezanje adsorbanta na površini adsorbensa (Ho i McKay, 1999.).

Jednadžba kinetike modela pseudo-prvog reda ima oblik:

$$\frac{d_{qt}}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$$

gdje je:

q_e - količina adsorbiranih čestica u stanju ravnoteže (mg/g)

q_t - količina adsorbiranih čestica na adsorbensu za vrijeme t (mg/g)

k_1 - konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda (min^{-1})

t – vrijeme (min)

Linearni oblik jednadžbe kinetike modela pseudo-prvog reda ima oblik:

$$\ln (q_e - q_t) = -k_1 t + \ln q_e$$

2.4.2. Kinetički model pseudo-drugog reda

Jednadžba modela pseudo-drugog reda bazira se na ravnotežnom adsorpcijskom kapacitetu, a model je zasnovan na pretpostavci da se adsorpcija temelji na kemisorpciji drugog reda (Fan i sur., 2003.; Hu i sur., 2012.).

Jednadžba kinetičkog modela pseudo drugog reda ima oblik:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$$

Linearni oblik jednadžbe kinetike modela pseudo-drugog reda:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{m2}^2} + \frac{t}{q_{m2}}$$

gdje je:

q_{m2} - ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

q_t - adsorpcijski kapacitet u vremenu t (mg/g)

t - vrijeme (min)

k_2 - konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda (g/mg min)

2.5. PIVSKI TROP

Pivski trop kao nusproizvod u industriji piva (Slika 5), je lignocelulozni materijal, bogat proteinima, koji čine 20% ukupne mase i vlaknima koji čine 70% mase pivskog tropa.

Pivski trop, koji se dobije na kraju procesa ukomljavanja, mješavina je razgrađenih i nerazgrađenih sastojaka slada u vodi. Ekstrahirana vodena otopina je sladovina, a nerazgrađeni sastojci čine pivski trop (Pejin i sur., 2013.).

Vlakna su izgrađena od lignina, celuloze i hemiceluloze. Lignin je umreženi polimer fenolnih spojeva vrlo složene molekulske strukture koja ograničava razgradnju celuloze i djelovanje

citolitičkih enzima. Suha tvar tropa se uglavnom sastoji od hemiceluloze, koja je sastavljena najvećim dijelom od ksiloze (70%) i arabioze (30%), te od celuloze i škroba (50-60%). Proteini tropa porijeklom su iz aleuronskog sloja ječma (65% proteina iz slada ostaje u tropu) i imaju veliku biološku vrijednost te ih čine: albumin, globulin, hordein i glutelin (Ostojid, 2014.; Miličević, 2014.).

U svom sastavu, pivski trop sadrži i veliki broj nutritivno važnih spojeva poput (biotina, riboflavina, holina, tiamina, piridoksina, leucina, prolina, alanina, serina, glicina, vanilina, fenilalanina, arginina, glutaminske i asparaginske kiseline u višim koncentracijama te tirozin, izoleucin, treonin i lizin u nižim koncentracijama) (Mussatto i sur., 2006.).



Slika 5 Pivski trop

Prvenstveno, pivski trop se upotrebljavao u ishrani životinja, no u zadnje vrijeme se sve više upotrebljava u biotehnologiji kao sirovina za proizvodnju bioplina, bioetanola, arabitola i sličnih proizvoda, za proizvodnju ugljena, energije, papira. U prehrambenoj industriji, zbog visokog udjela proteina i vlakana, pivski trop se koristi kao dodatak u proizvodnji namirnica za ljudsku prehranu.

U posljednje vrijeme sve se više pokušava naći rješenje kako zbrinuti otpad prehrambene industrije, stoga je utvrđeno da se određeni biološki materijali, kao što je pivski trop, mogu koristiti i za pročišćavanje otpadnih voda.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Cilj ovog rada bio je ispitati mogućnost primjene modificiranog pivskog tropa, kao jeftinog biosorbensa za uklanjanje metilenskog plavila iz vodenih otopina adsorpcijom.

Postotak uklanjanja metilenskog plavila adsorpcijom, na modificirani biosorbens ispitan je u ovisnostima o sljedećim čimbenicima:

- početnoj masenoj koncentraciji metilenskog plavila,
- pH vrijednosti modelnih otopina metilenskog plavila,
- masenoj koncentraciji biosorbensa,
- vremenu adsorpcije.

Parametri adsorpcijske ravnoteže određeni su pomoću Langmuirove i Freundlichove adsorpcijske izoterme. Kinetika adsorpcije prikazana je s dva različita kinetička modela, modelom pseudo-prvog reda i modelom pseudo-drugog reda.

3.2. MATERIJAL I METODE

3.2.1. Adsorbat i biosorbens

U ovom radu kao adsorbat korišteno je bojilo, metilensko plavilo (Merck d.d., Njemačka). Kao biosorbens korišten je pivski trop, koji je dobiven iz Osječke pivovare d.o.o. Pivski trop prije korištenja je modificiran.

3.2.2. Instrumenti

U eksperimentalnom dijelu ovog rada korišteni su sljedeći uređaji:

- autoklav (TIP 7510945, Sutjeska, Srbija),
- sušionik (Instrumentaria tvornica medicinskih instrumenata, Zagreb),
- analitička vaga (AW 220M, Shimadzu),

- laboratorijski pH metar (Seven Easy, Mettler Toledo, Švicarska),
- magnetska termostatska miješalica (SLR, Schott),
- termostatska tresilica (SW22, Julabo),
- centrifuga (IKA mini G, Staufen, Njemačka),
- spektrofotometar (Specord 200, Analytic Jena, Njemačka).

3.2.3. Priprava modificiranog pivskog tropa

U Erlenmeyerovu tikvicu, dodano je 3 g pivskog tropa i 200 mL destilirane vode, te se tako pripremljen uzorak, stavljao na sterilizaciju u autoklav na 1 h. Uzorci su potom profiltrirani preko Büchnerovog lijevka, a potom osušeni u sušioniku na 60 °C tijekom 24 h.



Slika 6 Modificirani pivski trop

3.2.4. Priprava modelnih otopina metilenskog plavila

Modelne otopine metilenskog plavila pripremljene su u koncentracijama od 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150 i 200 mg/L s ciljem ispitivanja adsorpcijskih svojstava biosorbensa, pri različitim masenim koncentracijama bojila, dok je u drugim eksperimentima, korištena masena koncentracija bojila od 50 mg/L. pH vrijednost praćena je pomoću pH-metra.

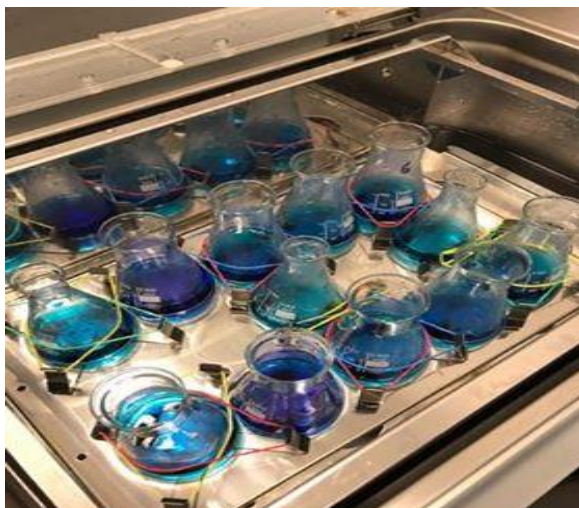


Slika 7 Modelne otopine metilenskog plavila

3.2.5. Šaržni adsorpcijski eksperimenti

Pri ispitivanju adsorpcije metilenskog plavila iz modelnih otopina, primjenom modificiranog pivskog tropa kao jeftinog biosorbensa, u Erlenmeyerove tikvice od 100 mL dodane su različite mase biosorbensa: 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 g, te 50 mL otopine bojila. Vrijeme trajanja adsorpcije iznosilo je 240 minuta, nakon čega su uzorci centrifugirani, te je određena koncentracija bojila u supernatant. Masa biosorbensa koja je pokazala najveću učinkovitost, korištena je u daljnjim eksperimentima.

Šaržni adsorpcijski eksperimenti provedeni Erlenmeyerovim tikvicama od 100 mL, u koje je dodalo 50 mL modelne otopine metilenskog plavila (50 mg/L), te 0,05 g biosorbensa. Postupak adsorpcije proveden je na termostatskoj tresilici (Slika 8) sa 150 protresanja u minuti, kroz određeno vrijeme pri 25 °C. Vrijeme kontakta između biosorbensa i adsorbata iznosilo je 240 min, a pH otopine iznosio je 7. Nakon provedene adsorpcije, pipetirano je 1,5 mL uzorka u Eppendorf mikrotube, te su uzorci centrifugirani na 6000 okr/min u trajanju od 5 minuta. Supernatant je korišten za određivanje koncentracije bojila spektrofotometrijski pri valnoj duljini od 664 nm. Eksperiment je rađen u dvije paralele te su prikazane srednje vrijednosti mjerenja.



Slika 8 Uzorci u termostatskoj tresilici

Postotak uklanjanja bojila određen je pomoću sljedeće jednadžbe:

$$\% \text{ uklanjanja metilenskog plavila} = \frac{(y_0 - y_t)}{y_0} \cdot 100$$

gdje je :

y_0 - početna masena koncentracija otopine bojila (mg/L)

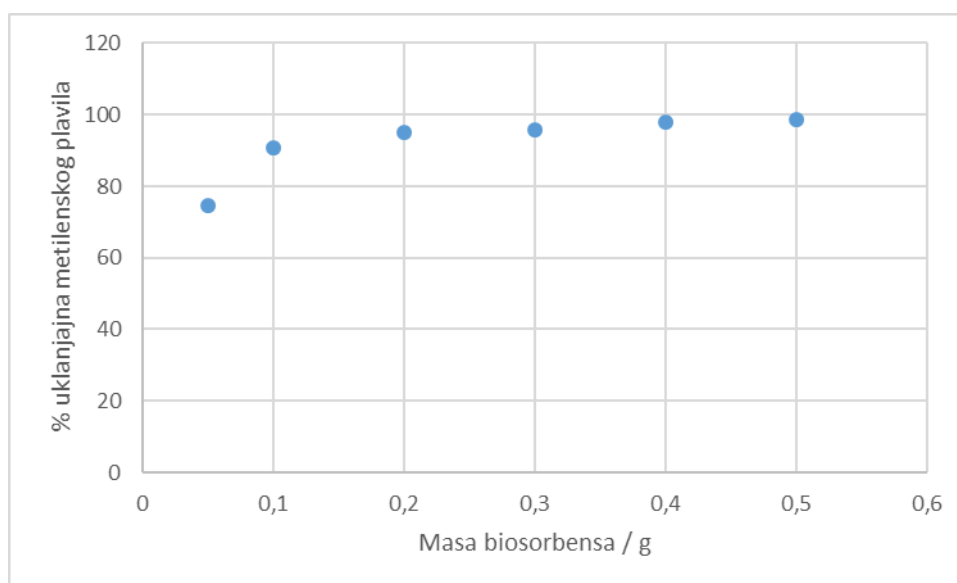
y_t - koncentracija otopine bojila nakon određenog vremena (mg/L)

Prilikom određivanja adsorpcijskih karakteristika modificiranog pivskog tropa koncentracije bojila iznosile su: 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200 mg/L, mase biosorbensa: 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 g, vrijeme adsorpcije: 3, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120, 240 minuta, dok su pH vrijednosti otopine bojila bile: 4, 5, 6, 7, 8, 9 i 10.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. UTJECAJ MASE BIOSORBENSA NA POSTOTAK UKLANJANJA METILENSKOG PLAVILA IZ MODELNIH OTOPINA ADSORPCIJOM NA MODIFICIRANI PIVSKI TROP

Utjecaj koncentracije biosorbensa na učinkovitost uklanjanja adsorbata određuje se u cilju pronalaska što ekonomičnijeg načina obrade, što podrazumijeva minimalnu količinu biosorbensa za učinkovito uklanjanje bojila (Roy i sur., 2013.). Iz navedenog razloga ispitan je učinak uklanjanja metilenskog bojila pri različitim masenim koncentracijama biosorbensa i to: 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 i 0,5 g, dok su ostali parametri bili: $y_{\text{metilensko plavilo}} = 50 \text{ mg/L}$, $V_{\text{otopine}} = 50 \text{ mL}$, $\text{pH} = 7$, $T = 25^\circ \text{C}$, $\text{rpm} = 150 \text{ min}^{-1}$. Dobiveni rezultati su prikazani na Slici 7.



Slika 7 Uklanjanje metilenskog plavila iz vodenih otopina adsorpcijom na modificirani pivski trop ($y_{\text{metilensko plavilo}} = 50 \text{ mg/L}$, $V_{\text{otopine}} = 50 \text{ mL}$, $\text{pH} = 7$, $T = 25^\circ \text{C}$, $\text{rpm} = 150 \text{ min}^{-1}$)

Velik utjecaj na učinkovitost adsorpcije ima masa adsorbensa, zbog dostupne površine za adsorpciju. Učinak uklanjanja bojila povećao se s povećanjem masene koncentracije biosorbensa. Iz slike 7 može se uočiti kako se porastom masene koncentracije biosorbensa povećava i postotak uklanjanja bojila. Također, uočljivo je kako mase od 0,2 do 0,5 g nisu pokazale značajnije povećanje učinkovitosti uklanjanja bojila te se za daljnje eksperimente

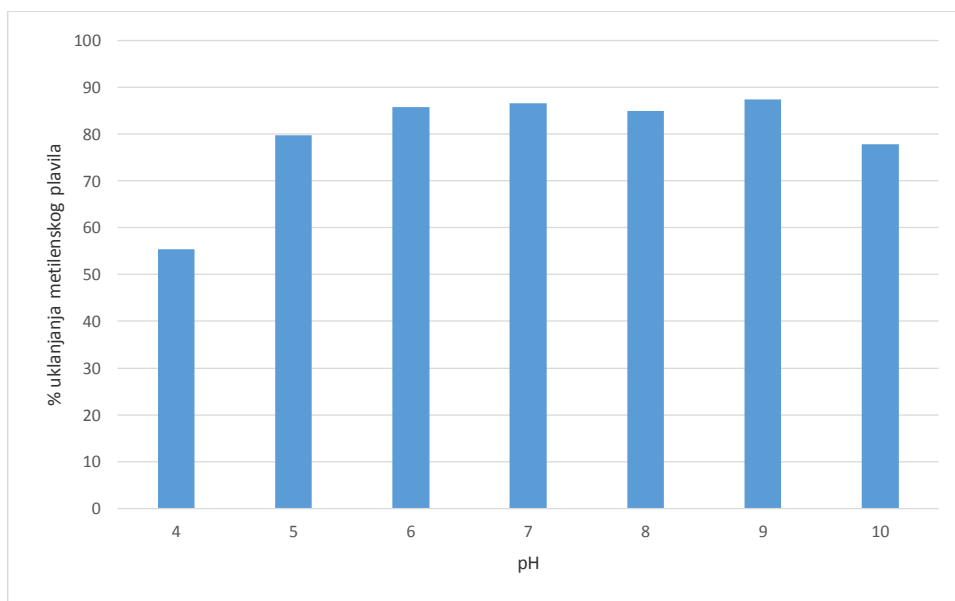
odabrala najmanja masa biosorbensa (0,05 g) kako bi se ujedno povećala i učinkovitost samog procesa. Pri najmanjoj korištenoj masi biosorbensa postotak uklanjanja bojila iznosio je 74,5%, dok je pri najvećoj korištenoj masi biosorbensa postotak uklanjanja bio 98,8%. Sličan trend uočen je u radu Jurić (2014.) gdje je kao biosorbens korištena je topola. Postotak uklanjanja metilenskog bojila kontinuirano je rastao od 87 do 100 %, povećanjem mase biosorbensa od 0,5 do 2 g.

Kako je već navedeno, pivski trop ima visok udio celuloze, hemiceluloze i lignina te, sadrži velik broj OH^- skupina koje igraju važnu ulogu u adsorpcijskim procesima (O'Connell i sur., 2008.). Molekule kationskih bojila poput metilenskog plavila, u vodenim otopinama disociraju na pozitivno nabijene komponente i adsorbiraju se na mjesta za vezanje (hidroksilne skupine) adsorbensa. Fenomen povećanja postotka uklanjanja metilenskog modrila s povećanjem mase adsorbensa može se objasniti većim brojem adsorpcijskih mjesta (Selvaraj et al., 2003). Sličan trend uklanjanja bojila vidljiv je i u radu Kezerle i sur. (2018.).

4.2. UTJECAJ pH OTOPINE BOJILA NA POSTOTAK UKLANJANJA METILENSKOG PLAVILA IZ MODELNIH OTOPINA ADSORPCIJOM NA MODIFICIRANI PIVSKI TROP

Istraživanja pokazuju da pH vodenog okoliša znatno utječe na uklanjanje zagađivala iz vodenih otopina, adsorpcijom, te da promjena pH utječe na adsorpcijski proces preko disocijacije funkcionalnih skupina adsorbata i adsorbensa (Khatti i Singh, 2009.).

Utjecaj pH otopine na učinkovitost uklanjanja bojila ispitan je pri sljedećim procesnim parametrima: početna koncentracija bojila je iznosila 50 mg/L, masa biosorbensa 0,05 g, volumen uzorka 50 mL, vrijeme trajanja adsorpcije 240 minuta i 150 protresanja u minuti. Postupak se odvijao pri temperaturi od 25 °C, a pH je podešen na 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10. Dobiveni rezultati prikazani su na Slici 10.



Slika 10 Uklanjanje metilenskog plavila iz vodenih otopina adsorpcijom na modificirani pivski trop ($y_{\text{metilensko plavilo}} = 50 \text{ mg/L}$, $V_{\text{otopine}} = 50 \text{ mL}$, $m_{\text{biosorbens}} = 0,05 \text{ g}$, $t = 240 \text{ min}$, $\text{rpm} = 150 \text{ min}^{-1}$, $T = 25^\circ \text{C}$)

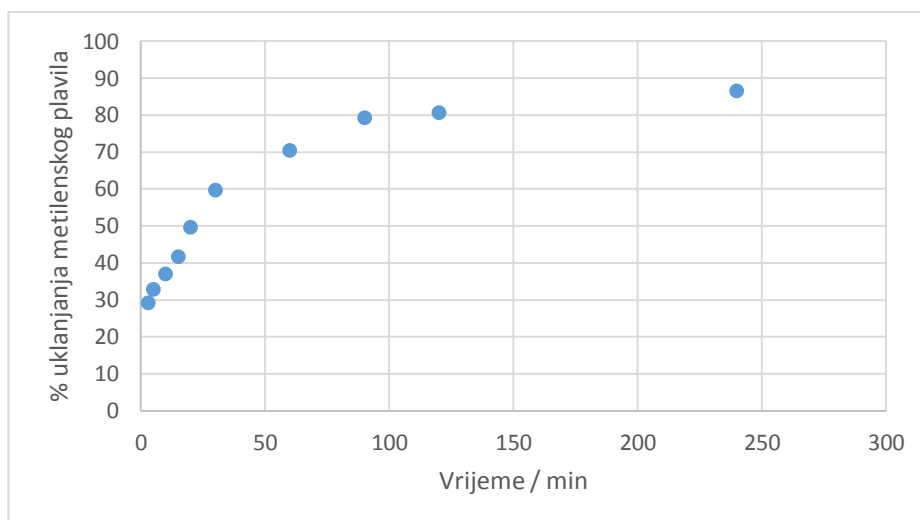
Promjene u kapacitetu adsorpcije, a time i na postotak uklanjanja adsorbata, pri različitim pH vrijednostima može se pripisati površinskom naboju adsorbensa u vodenoj otopini pri određenoj pH vrijednosti (Roy i sur., 2013.).

Iz prikazanih rezultata vidljivo je da je postotak uklanjanja metilenskog plavila najmanji pri pH 4, što se može pripisati prisutnosti pozitivno nabijenih H^+ iona, što dovodi do njihova natjecanja s kationskim mjestom metilenskog plavila za adsorpcijsko mjesto biosorbensa. Dobiveni rezultat je u skladu s istraživanjem koje su proveli Kavitha i Namasivayam (2007.). Nadalje u ovom eksperimentu, postotak uklanjanja adsorbata se povećava pri pH 7, a zatim smanjuje u rasponu pH od 8-10. Rezultati se podudaraju s istraživanjem Kezerle i sur. 2018. Dobiveni rezultati ukazuju na to da je pH značajno utjecao na adsorpciju metilenskog plavila. Najveći postotak uklanjanja metilenskog plavila uočen je u rasponu pH od 6 do 8 što znači da je navedeni biosorbens stabilan u većem rasponu pH.

4.3. UTJECAJ VREMENA ADSORPCIJE NA POSTOTAK UKLANJANJA METILENSKOG PLAVILA IZ MODELNIH OTOPINA ADSORPCIJOM NA MODIFICIRANI PIVSKI TROP

Vrijeme vezanja između adsorbensa i boje ima jak utjecaj na proces adsorpcije.

Utjecaj vremena adsorpcije na postotak uklanjanja metilenskog plavila iz modelnih otopina adsorpcijom na modificirani pivski trop, ispitan je pri sljedećim uvjetima: ($y_{\text{metilensko plavilo}} = 50 \text{ mg/L}$, $V_{\text{otopine}} = 50 \text{ mL}$, $m_{\text{biosorbens}} = 0,05 \text{ g}$, $\text{pH} = 7$, $T = 25^\circ\text{C}$, te vrijeme adsorpcije: 3, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120 i 240 minuta (Slika 11).



Slika 11 Uklanjanje metilenskog plavila iz vodenih otopina adsorpcijom na modificirani pivski trop ($y_{\text{metilensko plavilo}} = 50 \text{ mg/L}$, $V_{\text{otopine}} = 50 \text{ mL}$, $m_{\text{biosorbens}} = 0,05 \text{ g}$, $\text{pH} = 7$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{rpm} = 150 \text{ min}^{-1}$)

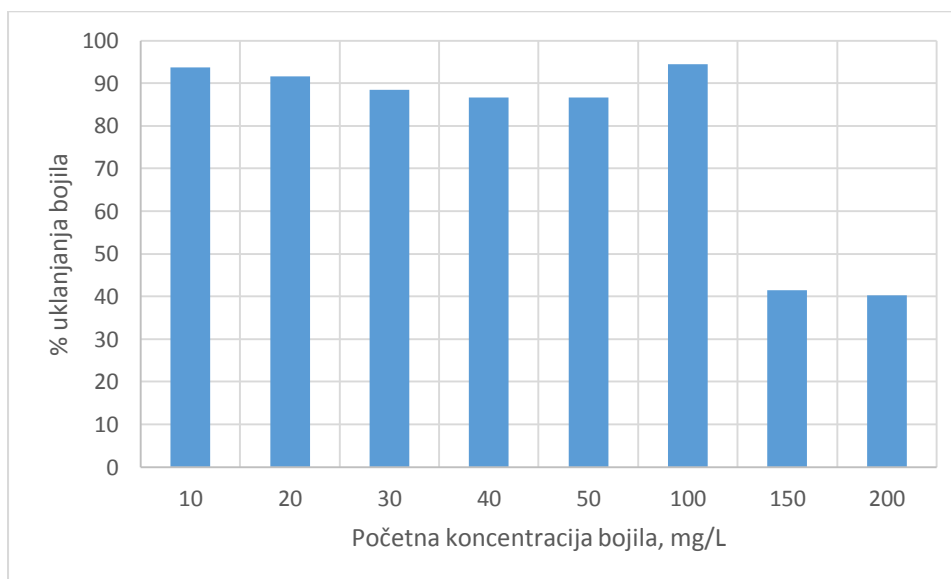
Na Slici 11 se može vidjeti kako je uklanjanje bojila najintenzivnije tijekom 30 minuta, nakon čega se uklanjanje usporava, sve do ravnotežnog stanja. Brzo uklanjanje se može objasniti većom adsorpcijskom površinom dostupnom za uklanjanje bojila, a učinak uklanjanja se usporava zasićenjem adsorpcijskih mjesta (Wanyonyi i Onyari, 2014.).

Sličan trend uočen je pri adsorpciji kongo crvenila na vlakna jute, gdje je adsorpcijska ravnoteža postignuta već nakon 15 do 30 minuta. Učinak uklanjanja bojila ostao je gotovo

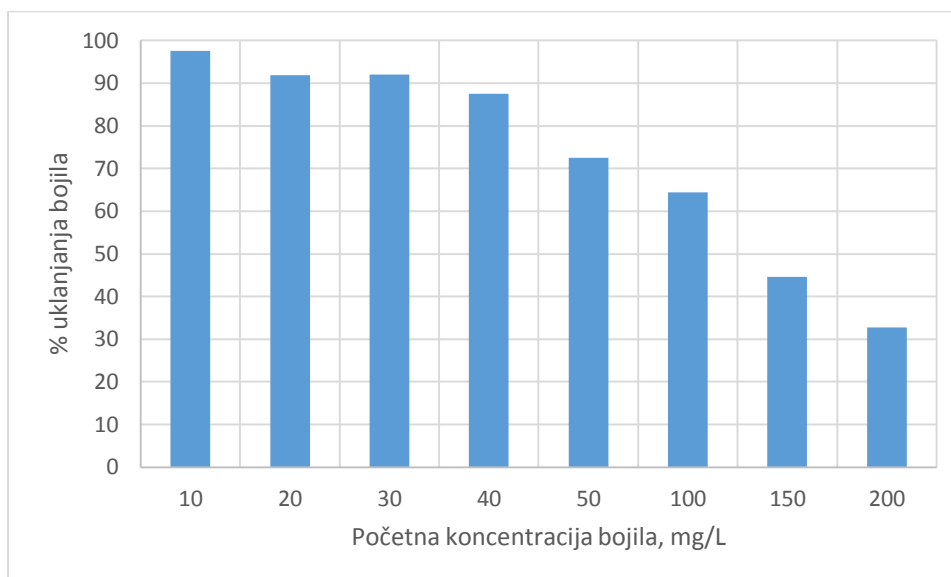
konstantan s vrlo malim povećanjem u postotku uklanjanja s duljim vremenom adsorpcije. U radu Velić i sur. (2014.), uočeno je brzo uklanjanje bojila u početnim fazama, posebno za bukvu, topolu i hrast (više od 90 %). Autori navedeno objašnjavaju zasićenjem adsorpcijskih mjesta molekulama bojila, pri čemu preostala mjesta ostaju nedostupna zbog sile odbijanja između dvije faze – krute i tekuće. U ovom dijelu, molekule bojila prenose se do unutrašnjosti adsorbensa difuzijom, što zahtijeva puno više vremena (Roy i sur., 2013.).

4.4. UTJECAJ KONCENTRACIJE BOJILA NA POSTOTAK UKLANJANJA METILENSKOG PLAVILA IZ MODELNIH OTOPINA ADSORPCIJOM NA MODIFICIRANI PIVSKI TROP

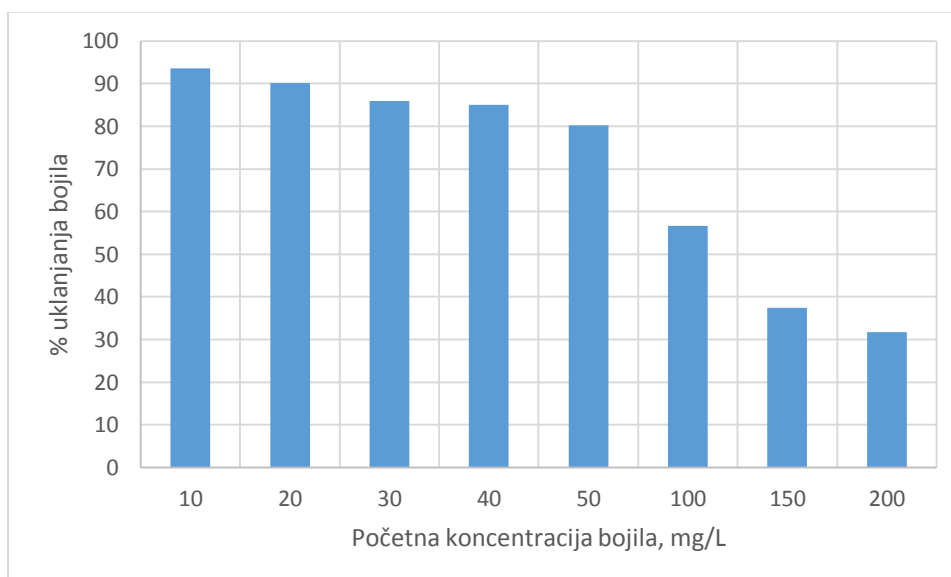
Kako bi se istražio utjecaj koncentracije bojila na postotak uklanjanja metilenskog plavila iz vodene otopine adsorpcijom na modificirani pivski trop, šaržni pokusi su provedeni pri konstantnim eksperimentalnim uvjetima: masa biosorbensa 0,05 g, volumen uzorka 50 mL, a vrijeme trajanja adsorpcije 240 minuta uz 150 protresanja u minuti. Masene koncentracije metilenskog plavila iznosile su : 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200 mg/L. Eksperiment je rađen pri različitim temperaturama: 25 °C, 35 °C, 45 °C. Dobiveni rezultati su prikazani na Slikama 12, 13 i 14.



Slika 12 Uklanjanje metilenskog plavila iz vodenih otopina adsorpcijom na modificirani pivski trop pri 25 °C ($y_{\text{metilensko plavilo}} = 50 \text{ mg/L}$, $V_{\text{otopine}} = 50 \text{ mL}$, $m_{\text{biosorbens}} = 0,05 \text{ g}$, $\text{pH} = 7$, $T = 25^\circ \text{C}$, $\text{rpm} = 150 \text{ min}^{-1}$)



Slika 13 Uklanjanje metilenskog plavila iz vodenih otopina adsorpcijom na modificirani pivski trop pri 35°C ($y_{\text{metilensko plavilo}} = 50 \text{ mg/L}$, $V_{\text{otopine}} = 50 \text{ mL}$, $m_{\text{biosorbens}} = 0,05 \text{ g}$, $\text{pH} = 7$, $T = 35^\circ\text{C}$, $\text{rpm} = 150 \text{ min}^{-1}$)



Slika 14 Uklanjanje metilenskog plavila iz vodenih otopina adsorpcijom na modificirani pivski trop pri 45°C ($y_{\text{metilensko plavilo}} = 50 \text{ mg/L}$, $V_{\text{otopine}} = 50 \text{ mL}$, $m_{\text{biosorbens}} = 0,05 \text{ g}$, $\text{pH} = 7$, $T = 45^\circ\text{C}$, $\text{rpm} = 150 \text{ min}^{-1}$)

Na Slikama 12, 13 i 14 je vidljivo da se učinkovitost uklanjanja bojila smanjuje, povećanjem koncentracije bojila pri temperaturama 35 °C i 45 °C, osim kod temperature 25 °C gdje je značajniji pad učinkovitosti uklanjanja zabilježen, pri koncentraciji 100 mg/L. Usporedbom dobivenih vrijednosti uklanjanja bojila na svim ispitanim temperaturama može se uočiti da porastom temperature otopine ne dolazi do značajnijeg povećanja učinkovitosti, dok se kao ključan parametar pokazala koncentracija bojila. Naime, što je manja koncentracija bojila, ono se učinkovitije uklanja. To se može pripisati slabijom kompeticijom između molekula bojila za adsorpcijsko mjesto.

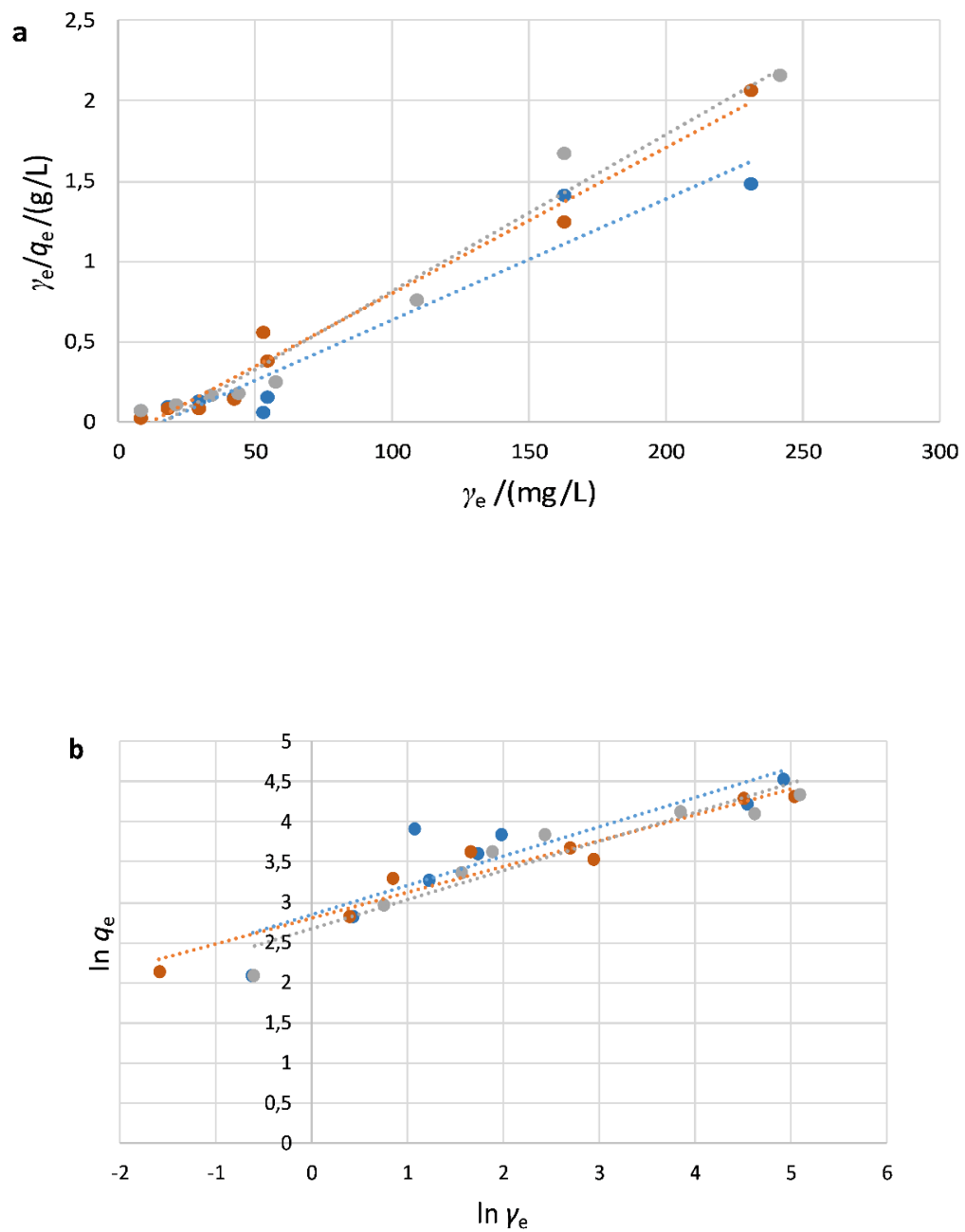
Početna koncentracija adsorbata ima važnu ulogu, jer konstantna masa adsorbensa može adsorbirati određenu količinu adsorbata. Navedeno je u skladu s istraživanjem koja su proveli Khattri i Singh, (2009.), a koje je pokazalo da adsorbens ima određeni broj adsorpcijskih mjesta na koje se može vezati bojilo te nakon što dođe do zasićenja tih mjesta, adsorpcija prestaje bez obzira na preostalu količinu bojila. Navedeno objašnjava nagli pad postotka uklanjanja bojila, pri početnim koncentracijama bojila od 150 i 200 mg/L.

4.5. ODREĐIVANJE MEHANIZAMA ADSORPCIJE METILENSKOG PLAVILA NA MODIFICIRANI PIVSKI TROP ADSORPCIJSKIM IZOTERMAMA

Adsorpcijska izoterma se može definirati kao krivulja koja opisuje fenomen zadržavanja (otpuštanja) ili mobilnosti neke tvari iz vodenog medija prema krutoj tvari pri konstantnom pH i temperaturi (Limousin i sur., 2007.). S ciljem utvrđivanja primjenjivosti adsorpcije, prilikom ovog eksperimenta, korištene su linearne Langmuirove i Freundlichove adsorpcijske izoterme, pri različitim temperaturama 25 °C, 35 °C, 45 °C, dok su ostali parametri bili konstantni ($\gamma_{\text{biosorbens}} = 1 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 7$, $t = 240 \text{ min}$, $\text{rpm} = 150 \text{ min}^{-1}$). Dobiveni rezultati su prikazani na Slici 15a i 15b, te tablicom 2.

Langmuirova izoterma pretpostavlja da se adsorpcija odvija na specifičnim homogenim stranama na adsorbensu i da se uspješno koristi u mnogim jednoslojnim adsorpcijskim procesima. Konstante q_m označavaju količinu bojila koja je adsorbirana pri ravnotežnim uvjetima, a K_L označavaju je li adsorpcija nefavorizirana kada je $K_L > 1$, linearna $K_L = 1$ ili favorizirana kada je $0 < K_L < 1$ (Wanyonyi i Onyari, 2014.). Iz tablice 2 je vidljivo da je bezdimenzionalni parametar K_L manji od 0, što znači da je adsorpcija favorizirana, dok kod adsorpcijskih kapaciteta nema velikih odstupanja. Adsorpcijski kapacitet pri 25 °C iznosi 133,333 mg/g, pri temperaturi 35 °C iznosi 111,111 mg/g, a pri 45 °C iznosi 102, 041 mg/g, povećanjem temperature, adsorpcijski kapacitet se smanjuje. Koeficijent korelacije R^2 za podatke dobivene na 35 °C iznosi 0,978; 0, 970 za 45 °C, dok pri temperaturi 25 °C iznosi 0,926. Bez obzira na visok koeficijent korelacije ovog modela, uočljivo je kako su navedeni adsorpcijski kapaciteti znatno viši u odnosu na eksperimentalno dobivene podatke za adsorpcijski kapacitet (93,2 mg/g pri 25 °C, 75,5 mg/g pri 35 °C te 76,7 mg/g pri 45 °C).

Freundlichova izoterma koristi se za ne-idealne adsorpcije na heterogenim površinama i višeslojne adsorpcije. Konstanta K_F pokazatelj je adsorpcijskog kapaciteta, dok n govori o intenzitetu adsorpcije. Ukoliko je vrijednost $n > 1$, tada govorimo o favoriziranoj adsorpciji, odnosno fizikalnom procesu (Kezerle i sur., 2018.). n pri 25 °C iznosi 2,8, za 35 °C 3,1 i 45 °C 2,8 što ukazuje da je adsorpcija favorizirana, a adsorpcijski kapacitet povećanjem temperature opada.



Slika 15 (a) Langmuirove i (b) Freundlichove izoterme adsorpcije metilenskog modrila na modificirani pivski trop pri različitim temperaturama ($y_{\text{biosorbens}} = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$, $t = 240 \text{ min}$, $\text{rpm} = 150 \text{ min}^{-1}$)

Tablica 2 Ravnotežni parametri Langmuirove i Freundlichove izoterme adsorpcije metilenskog modrila na modificirani pivski trop pri različitim temperaturama

		Langmuirova adsorpcijska izoterma			Freundlichova adsorpcijska izoterma		
$T / ^\circ\text{C}$	$q_{\text{e exp}} / \text{mg g}^{-1}$	$q_{\text{m}} / \text{mg g}^{-1}$	$K_{\text{L}} / \text{L mg}^{-1}$	R^2	n	$K_{\text{F}} / \text{mg g}^{-1} \text{L mg}^{-1/n}$	R^2
25	93,186	133,333	-0,061	0,926	2,759	17,201	0,780
35	75,508	111,111	-0,084	0,978	3,124	16,473	0,940
45	76,701	102,041	-0,060	0,970	2,786	14,550	0,897

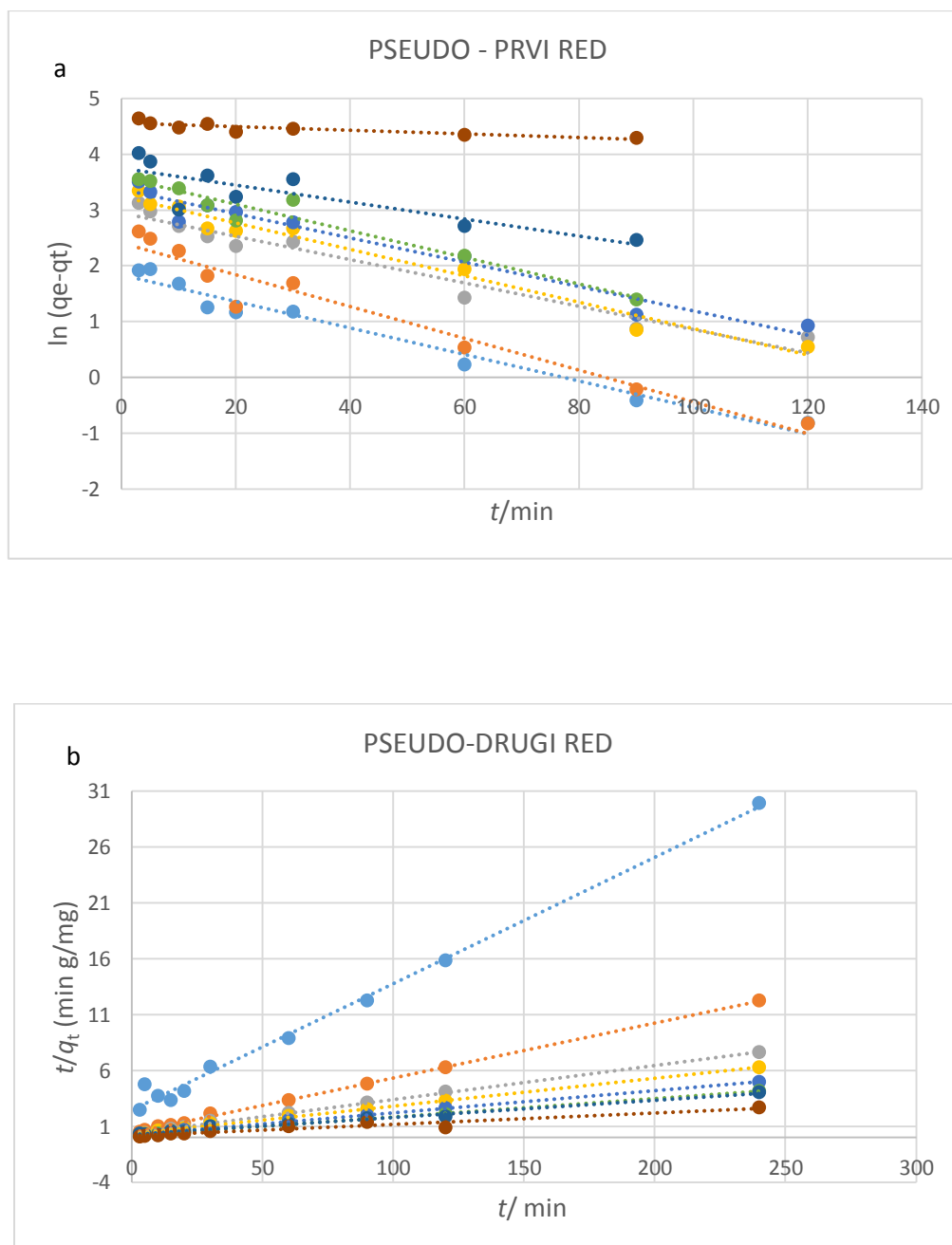
4.6. ODREĐIVANJE MEHANIZMA ADSORPCIJE METILENSKOG PLAVILA NA MODIFICIRANI PIVSKI TROP KINETIČKIM MODELIMA

S ciljem određivanja mehanizma adsorpcije u ovom radu su korištena dva linearna kinetička modela, metilenskog plavila na modificirani pivski trop: model pseudo-prvog reda, model i model pseudo-drugog reda. Rezultati su prikazani u Tablici 3, a linearni grafički podaci slikama 16, a i b.

Kinetika adsorpcije ispitana je s početnom masenom koncentracijom od 10 do 200 mg/L u modelnoj otopini metilenskog plavila. Masena koncentracija biosorbensa iznosila je 1 g/L, temperatura 25 °C. Ispitavanje se provelo u sljedećim vremenskim intervalima :3, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120 i 240 minuta uz 150 protresanja u minuti.

Na osnovu vidljivih podataka iz Tablice 3, koeficijent korelacije (R^2) i adsorpcijski kapacitet (q_{m}) izračunatog modela pseudo-drugog reda bolje opisuje navedene podatke koji su vrlo bliski onima dobivenim eksperimentalno. Naime, koeficijenti korelacije dobiveni iz modela pseudo-prvog reda bili su nešto niži, osbito pri većim početnim koncentracijama bojila i iznosili su od 0,708 do 0,972. Adsorpcijski kapaciteti 6,3 do 95,4 mg/g. Kapaciteti adsorpcije izračunati modelom pseudo-drugog reda iznosili su od 8,8 do 98 mg/g, dok je koeficijent

korelacije bio u rasponu od 0,919 do 0,999. Stoga se može zaključiti da eksperimentalno dobivene podatke bolje opisuje model pseudo-drugog reda, a navedena opažanja se dobro slažu i s podacima u literaturi (Kezerle i sur. 2018. i Suteu sur. 2011.).



Slika 16 Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda i (b) pseudo –drugog reda adsorpcije metilenskog plavila iz modelnih otopina na modificirani pivski trop ($\gamma_{\text{biosorbens}} = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$, $t = 240 \text{ min}$, $\text{rpm} = 150 \text{ min}^{-1}$)

Tablica 3 Kinetički parametri adsorpcije metilenskog modrila na modificirani pivski trop pri 25 °C

		Model pseudo-prvog reda			Model pseudo-drugog reda		
γ_0 / mg L ⁻¹	$q_{e \text{ exp}} /$ mg g ⁻¹	$q_{e \text{ cal}} /$ mg g ⁻¹	$k_1 /$ min ⁻¹	R^2	$q_{e \text{ cal}} /$ mg g ⁻¹	$k_2 /$ g mg ⁻¹ min ⁻¹	R^2
10	8,014	6,277	0,024	0,969	8,842	0,005	0,993
20	19,600	11,125	0,029	0,951	20,325	0,006	0,999
30	31,535	19,026	0,021	0,951	32,787	0,003	0,998
40	38,189	25,544	0,024	0,972	40,000	0,002	0,997
50	48,383	29,073	0,022	0,956	50,251	0,002	0,997
100	57,695	35,848	0,024	0,946	60,606	0,002	0,995
150	59,769	42,474	0,015	0,708	64,935	0,001	0,984
200	89,874	95,373	0,003	0,769	98,039	0,001	0,919

5. ZAKLJUČCI

U ovom radu ispitana je mogućnost primjene modificiranog pivskog tropa kao jeftinog biosorbensa za uklanjanje metilenskog plavila iz vodenih otopina adsorpcijom. Ispitana su adsorpcijska svojstva navedenog biosorbensa i određen je postotak uklanjanja bojila adsorpcijom na modificirani biosorbens u ovisnosti o parametrima: pH, početnoj masenoj koncentraciji bojila, masenoj koncentraciji biosorbensa te vremenu adsorpcije.

Na temelju provedenog istraživanja moguće je izvesti sljedeće zaključke:

- Veliki utjecaj na učinkovitost uklanjanja metilenskog plavila adsorpcijom, ima početna koncentracija biosorbensa, jer je u izravnoj vezi s dostupnom površinom za adsorpciju. Učinak uklanjanja bojila povećao se s povećanjem masene koncentracije biosorbensa. Pri masenoj koncentraciji 0,5 g postotak uklanjanja metilenskog plavila iznosio je 100%.
- Dobiveni rezultati ukazuju i na značajni utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju metilenskog plavila. Postotak uklanjanja raste s porastom pH vrijednosti te je tako pri, pH 4 postignut manji postotak uklanjanja bojila, u odnosu na pH 7-10.
- Vrijeme kontakta je značajno utjecalo na adsorpciju metilenskog plavila. U početnim fazama eksperimenta (prvih 30 min) vezanje bojila na biosorbens je bilo vrlo intenzivno. Nakon 30 minuta, adsorpcija se usporava, sve do ravnotežnog stanja. Najveći postotak uklanjanja metilenskog bojila postignut je nakon adsorpcije u trajanju od 200 minuta.
- Povećanjem početne koncentracije bojila opada učinkovitost, a povećanjem temperature nije bilo značajnije razlike u samoj učinkovitosti bojila, što je osobito uočljivo pri nižim koncentracijama.
- Mehanizam adsorpcije metilenskog plavila na modificirani pivski trop ispitan je pomoću adsorpcijskih izoterma. Prema rezultatima, izračunatim adsorpcijskim kapacitetima (q_m) te koeficijentima korelacije (R^2), procesi adsorpcije metilenskog plavila na modificirani pivski trop najbolje su opisani Langmuirovom adsorpcijskom izotermom pri temperaturi od 25 °C. n vrijednosti izračunate iz Freundlichovog modela kod svih ispitanih adsorbena su iznad 1 što ukazuje na dobru vezu između biosorbensa i adsorbata.
- Primjenom kinetičkih modela, rezultati istraživanja pokazali su da je adsorpcija za ispitivani biosorbens najbolje opisana modelom pseudo-drugog reda.

6. LITERATURA

- Adedayo O, Javadpour S, Taylor C, Anderson WA, Moo-Young M: Decolourization and detoxification of methyl red by aerobic bacteria from a wastewater treatment plant. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 20:545-550, 2004
- Anjaneyulu Y, Chary NS, Raj SSD: Decolourization of industrial effluents - available methods and emerging technologies - a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 4:24-273, 2005.
- Application in Food Processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59:22-42, 2011.
- Bhattacharyya K.G. and Sharma A., Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by *Azadirachta indica* (Neem) leaf powder. *Journal of Hazardous Materials*: 113, 97–109, 2004.
- Carmo J.P. and Ribeiro J.E.: Optical Techniques for Defect Evaluation in Vehicles. *Intech*, 2012.
- Christie R: Colour Chemistry. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2001.
- Cristóvão OR, Tavares APM, Ribeiro AS, Loureiro JM, Boaventura RAR, Macedo EA: Kinetic modelling and simulation of laccase catalyzed degradation of reactive textile dyes. *Bioresource Technology* 99:4768-4774, 2008.
- Dražić, V., Đorđević, S. Fizička hemija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1987.
- Eichlerová I, Homolka L, Nerud F: Synthetic dye decolorization capacity of white rot fungus *Dichomitus squalens*. *Bioresource Technology* 97:2153–2159, 2006.
- Encyclopædia Britannica Ultimate Reference Suite*: Congo red, Chicago: Encyclopædia Britannica, 2015.
- Ergović Ravančić, M. (2014) Određivanje brzine i mehanizama adsorpcije fluorida iz vode aktivnim ugljenom pomoću ravnotežnih i kinetičkih modela. Doktorska disertacija. Osijek: Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek.
- Fan X, Parker D J, Smith M D: Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials. *Water Research*, 37:4929-4937, 2003.
- Faust S.D., Aly O.M.: Chemistry of Water Treatment, 2nd Edition, Lewis Publishers, Washington D.C., str. 127, 136-140, 217-218, 1999.

- Ghoreishi S.M. and Haghighi R., Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of nonbiodegradable textile effluent, *Chemical Engineering Journal*:95, 163–169, 2003.
- Growing Approach to Wastewater Treatment—a Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39:783–842, 2009.
- Gudelj I., J. Hrenović, T. Landeka Dragičević, F. Delaš, V. Šoljan i H. Gudelj, Azo boje, njihov utjecaj na okoliš i potencijal biotehnološke strategije za njihovu biorazgradnju i detoksifikaciju, *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*, Volume 62, Stranice 91 -100, 2011.
- Gupta V.K., Suhas., Application of low cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*: 90 2313-2342, 2009.
- Gupta VK, Carrott, PJM, Ribeiro Carrott MML, Suhas: Low-Cost Adsorbents:
- Ho Y S, McKay G: Pseudo-second order model for adsorption processes. *Process Biochemistry* 34:451-465, 1999.
- Hu Z, Wang N, Tan J, Chen J, Zhong W: Kinetic and equilibrium of cafradine adsorption onto peanut husk. *Desalination and Water Treatment*, 37:160-168, 2012.
- Jazynka, K: Discover 3 Incredible Cave Art Sites in Europe, 2017.
<https://www.nationalgeographic.com/travel/lists/cave-art-archeology-france-spain-portugal/> [27.09.2018.]
- Kammerer J, Carle R, Kammerer DR: Adsorption and Ion Exchange: Basic Principles and Their
- Kavitha D. and Namasivayam C. (2007), Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, *Bioresource Technology*:98, 14-21.
- Kemijsko - tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu: Podjela bojila; Zavod za organsku tehnologiju; Tehnološki procesi organske industrije
(http://tkojetko.irb.hr/documents/16691_2078.pdf) [27.09.2018.]
- Kezerle A, Velić N, Hasenay D, Kovačević, D: Lignocellulosic materials as dye adsorbents: adsorption of methylene blue and Congo red on brewers' spent grain. *Croatica Chimica Acta* 31(1), 2018.
- Khattari, S. D., & Singh, M. K.: Removal of malachite green from dye wastewater using neem saw dust by adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3), 1089–94, 2009

- Limousin G, Gaudet JP, Charlet L, Szenknect S, Barthes V, Krimissa M: Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* 22, 249-275, 2007
- Lončar LN: Uklanjanje fenola i boja iz otpadne vode prirodnim i rekombinantnim oksidativnim enzimima. *Doktorska disertacija*. Hemijski fakultet. Beograd. 2012.
- Miličević V: Anaerobna digestija pivskog tropa. *Diplomski rad*. Agronomski i prehrambeno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Mostaru, Mostar, 2014.
- Mohammed M.A., Shitu A. And Ibrahim A. Removal of Methylene Blue Using Low Cost Adsorbent:A review. *Research Journal of Chemical Sciences* Vol. 4(1), 91-102, 2014.
- Mussato S.I., Dragone G., Roberto I.C.: Brewers' spent grain:generation, characteristics and potential application, *J.Cereal Sci.* 43, 1-14, 2006.
- O'Connell, D.W., Birkinshaw, C., O'Dwyer, T.F.: Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review, *Bioresource Technol.* 99, 243-250, 2008.
- Ostojić I: Analiza udjela ugljika i dušika kod nus produkata pivarske industrije tijekom anaerobne digestije. *Diplomski rad*. Agronomski i prehrambeno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Mostaru, Mostar, 2014.
- Pejin JD, Radosavljević MS, Grujić OS, Mojivić LjV, Kocić-Tanackov SD, Nikolić SB, Djukić-Vuković AP: Mogućnosti primjene pivskog tropa u biotehnologiji. *Hemijska industrija*, 67:277–291, 2013.
- Radnić, V: Ugljenom do bijeli zuba, 2013.
<http://www.ladylike.hr/vise/iznutra/zdravlje/ugljenom-do-bijelih-zuba-636>
[27.09.2018.]
- Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R. and Ahmad A., *Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, Journal of Hazardous Materials*:177, 70–80, 2010.
- Ramesh S.T., Gandhimathi R., Elavarasi T.E., Isai Thamizh R., Sowmya K., Nidheesh P.V., Comparasion of methylene blue adsorption from aqueous solution using spennt tea dust and raw coir pith, *Global NEST Journal*:Vol 16, No1, pp 146-159, 2014.
- Roy A, Adhikari B, Majumder SB: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of azo dye adsorption from aqueous solution by chemically modified lignocellulosic jute fiber. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52, 6502-6512, 2013.
- Sevaraj K., Manonmami S. and Pattabhi S.: Removal of hexavalent chromium using distillery sludge, *Bioresource Technology*:89, 207-211, 2003.

- Seyis, I. and Subasioglu, T. (2008) Comparison of live and dead biomass of fungi on decolorization of methyl orange. *African Journal of Biotechnology*. 7(13): 2212-2216.
- Singh HB, Bharati KA: Handbook of Natural Dyes and Pigments. Woodhead Publishing India, Indija, 2014.
- Slokar Y.M., Le Marechal A.M., Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes Pigments*:37, 335-356, 1998
- Wanyonyi WC, Onyari JM: Adsorption of Congo Red Dye from Aqueous Solutions Using Roots of *Eichhornia crassipes*: Kinetic and Equilibrium Studies. *Energy Procedia* 50, 862-869, 2014
- Yesilada O, Asma D, Cing S: Decolorization of textile dyes by fungal pellets. *Process Biochemistry*, 38:933-938, 2003.
- Yu Z, Wen X: Screening and indentification of yeast for decolorizing synthetic dyes in industrial wastewater. *International Biodeterioration and Biodegradation* 56:109-114, 2005.
- Zollinger H: Color: A Multidisciplinary Approach. Wiley- VCH/VHCA, Švicarska, 19